



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 01 315 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 M 8/10**  
H 01 M 4/90

⑳ Aktenzeichen: 101 01 315.9  
㉔ Anmeldetag: 12. 1. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 25. 7. 2002

DE 101 01 315 A 1

㉚ Anmelder:  
Stimming, Ulrich, Prof.Dr., 81479 München, DE

㉚ Erfinder:  
Haufe, Stefan, Dipl.-Chem., 85748 Garching, DE;  
Stimming, Ulrich, Prof. Dr., 81479 München, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Brennstoffzelle mit protonenleitendem Festelektrolyt für den Betrieb im Temperaturbereich 200-600°C

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit protonenleitendem Festelektrolyt für den Betrieb im Mitteltemperaturbereich (200-600°C).  
Erfindungsgemäß werden als Elektrolyte in der Brennstoffzelle Ammoniumpolyphosphat-haltige Komposite (APP-K) eingesetzt. Diese bestehen aus Ammoniumpolyphosphat als protonenleitendes Material, das in die Poren einer porösen Matrix eingebettet ist, wobei die Matrix selbst aus protonenleitendem Material bestehen kann.  
Das Ammoniumpolyphosphat (APP) besteht dabei aus  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-HPO}_3$  oder  $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x[\text{SiO}_2]_y$  oder  $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x[\text{GeO}_2]_y$  oder  $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_y$ .  
Die poröse Matrix, in die das APP eingebettet ist, besteht entweder aus thermostabilen Polymervliesen, aus Glasfasern oder aus porösen anorganischen Materialien.  
Der Betrieb von Brennstoffzellen in diesem Temperaturbereich bietet den Vorteil, dass zum einen der Anodenkatalysator wesentlich toleranter bzw. ca. 300°C sogar unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid ist und zum anderen Materialprobleme, wie sie im Hochtemperaturbereich auftreten, nicht zum Tragen kommen. Weiterhin ist im Vergleich zum Niedertemperaturbereich die Elektrodienkinetik deutlich erhöht. In der Brennstoffzelle können damit bei geeignetem Katalysator reformierter Wasserstoff, Methanol sowie höherwertige Alkohole direkt und ohne Leistungseinbuße umgesetzt werden. Neben einer Verringerung der Kosten führt dies insbesondere zu einer Verbesserung der Leistungscharakteristik der ...

DE 101 01 315 A 1

## TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle mit protonenleitendem Festelektrolyt für den Betrieb im Mitteltemperaturbereich (200–600°C).

## STAND DER TECHNIK

[0002] In Brennstoffzellen wird die in einem Brennstoff gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt. Der Brennstoff und ein für die elektrochemischen Umsetzung notwendiges Oxidant werden dabei kontinuierlich zugeführt. Die einzelne Brennstoffzelle weist zwei Elektroden, eine Anode und eine Kathode auf, zwischen denen der Elektrolyt angeordnet ist. Eine solche Anordnung wird auch als Membran-Elektroden-Einheit bezeichnet (siehe Fig. 1).

[0003] In einer Brennstoffzelle wird an der Anode der Brennstoff oxidiert, während an der Kathode das Oxidant reduziert wird. Der Elektrolyt trennt beide Bereiche und verhindert auf diese Weise einen elektronischen und chemischen Kurzschluss. Ferner sorgt er aufgrund seiner hohen Ionenleitfähigkeit für den ionischen Stofftransport in der Zelle.

[0004] Die Betriebstemperatur einer Brennstoffzelle ist abhängig von den Eigenschaften des entsprechenden Elektrolyten. Es existieren Brennstoffzellen im Niedertemperaturbereich (< 200°C) und solche im Hochtemperaturbereich (> 600°C). Zu den erstgenannten gehören die Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC) und alle Brennstoffzellen mit Protonenaustauschmembran (PEMFC, DMFC); zu den letztgenannten zählen die Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) und die Karbonatschmelz-Brennstoffzelle (MCFC).

[0005] In beiden Temperaturbereichen ist jedoch die Funktion der Brennstoffzelle eingeschränkt. Bei Temperaturen > 600°C existieren Probleme bei der Langzeitstabilität, mit der thermischen Zyklrierbarkeit und der Gasdichtigkeit der Brennstoffzelle sowie Materialprobleme infolge von Korrosion. Bei Temperaturen < 200°C kommt es bei der Verwendung von Wasserstoff, der bei PEMFCs einen Kohlenmonoxidanteil > 50 ppm bzw. bei PAFCs > 1% aufweist, zu einer Vergiftung des Anodenkatalysators. Dies führt – wie auch die Verwendung von flüssigem oder gasförmigem Methanol als Brennstoff – zu drastischen Einbußen in der Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Für reformierten Wasserstoff, der einen Kohlenmonoxid Anteil >> 1% besitzt, ist demzufolge eine aufwendige und somit kosten-trächtige Gasreinigung erforderlich.

[0006] Im Mitteltemperaturbereich (200–600°C) sind bisher kommerziell keine für den Einsatz in Brennstoffzellen geeigneten Elektrolyte erhältlich. Der Betrieb von Brennstoffzellen in diesem Temperaturbereich würde dagegen den Vorteil bieten, dass zum einen der Anodenkatalysator wesentlich toleranter bzw. ab ca. 300°C sogar unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid ist und zum anderen Materialprobleme, wie sie im Hochtemperaturbereich auftreten, nicht zum Tragen kommen. Weiterhin ist im Vergleich zum Niedertemperaturbereich die Elektrodenkinetik deutlich erhöht. In der Brennstoffzelle können damit bei geeignetem Katalysator reformierter Wasserstoff, Methanol, sowie höherwertige Alkohole direkt und ohne Leistungseinbuße umgesetzt werden. Neben einer Verringerung der Kosten führt dies insbesondere zu einer Verbesserung der Leistungscharakteristik der Brennstoffzelle sowie zu einer deutlichen Systemvereinfachung.

[0007] Zu den Festelektrolyten, deren Leitfähigkeitsei-

genschaften im Hinblick auf den Mitteltemperaturbereich untersucht worden sind, gehören u. a. Cer-Gadoliniumoxide und Ammoniumpolyphosphate [1, 2, 3].

[0008] Ammoniummetaphosphat ( $\text{NH}_4\text{PO}_3$ ) weist beispielsweise in einer Ammoniak-Atmosphäre Leitfähigkeiten auf, die in der Größenordnung von  $10^{-7}$  S/cm liegen. Nach 20-stündigem Tempern bei 250°C, bei dem durch Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{PO}_3$   $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-HPO}_3$  entsteht, wird allerdings bei 300°C in trockenem Wasserstoff eine Leitfähigkeit von  $5 \times 10^{-3}$  S/cm gemessen. Oberhalb von 300°C zersetzt sich bzw. schmilzt dieses Material. Dagegen sind mit  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  stabilisierte Ammoniumpolyphosphate  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-HPO}_3$  bei Temperaturen > 300°C stabil. Sie zeigen in trockenem Wasserstoff bei 400°C Leitfähigkeiten von 0,1 S/cm, in feuchter Gasumgebung bei 300°C von  $9 \times 10^{-2}$  S/cm [2, 3]. Die in Ref. [3] untersuchten Ammoniumpolyphosphate sind nach einem ersten Aufheizen auf 300°C weiterhin chemisch und thermisch stabil.

[0009] Obwohl der Einsatz des Materials von Ref. [2] als Elektrolyt in Brennstoffzellen vorgeschlagen wird, werden weder der Effekt von Wasser in [2], noch die mechanische Stabilität, noch die Gasdichtigkeit in [2, 3] untersucht. Die letztgenannten sind essentielle Eigenschaften eines Festelektrolyten für Brennstoffzelle, gleichwertig zur Leitfähigkeit, und sie wurden als mangelhaft nachgewiesen.

## DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Elektrolyten für den Betrieb einer Brennstoffzelle im Temperaturbereich zwischen 200 und 600°C zur Verfügung zu stellen. In diesem Temperaturbereich ist die Wirkung von Katalysatorgiften wie Kohlenmonoxid stark verringert bzw. aufgehoben sowie die Verwendung von reformiertem Methanol als Brennstoff, die interne Reformierung von Methanol bzw. die direkte Oxidation von Methanol möglich. Der Elektrolyt muß eine hohe Leitfähigkeit aufweisen. Darüber hinaus soll er mechanisch, thermisch, chemisch stabil sowie gasdicht sein.

[0011] Erfindungsgemäß werden als Elektrolyte in einer Membran-Elektroden-Einheit (Fig. 1) Ammoniumpolyphosphat-haltige Composite (APP-K) eingesetzt. Diese bestehen aus Ammoniumpolyphosphat als protonenleitendem Material, das in die Poren einer porösen Matrix eingebettet ist, wobei die Matrix selbst aus protonenleitendem Material bestehen kann.

[0012] Das Ammoniumpolyphosphat (APP) besteht dabei aus

$\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-HPO}_3$ , oder

$[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x [\text{SiO}_2]_y$  mit  $y = 1$  und  $4 \leq x \leq 104$ , bevorzugt mit  $18 \leq x \leq 100$ , noch bevorzugter mit  $30 \leq x \leq 80$ , mit  $40 \leq x \leq 60$ ; oder

$[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x [\text{GeO}_2]_y$  mit  $y = 1$  und  $4 \leq x \leq 104$ , bevorzugt mit  $18 \leq x \leq 100$ , noch bevorzugter mit  $30 \leq x \leq 80$ , mit  $40 \leq x \leq 60$ ; oder

$[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x [\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_y$  mit  $y = 1$  und  $0.3 \leq x \leq 100$ , bevorzugt mit  $3 \leq x \leq 100$ , noch bevorzugter mit  $5 \leq x \leq 80$ , mit  $10 \leq x \leq 50$ .

[0013] Die poröse Matrix, in die das APP eingebettet ist, besteht entweder aus thermostabilen Polymervliesen, aus Glasfasern, oder aus porösen anorganischen Materialien, wie beispielsweise Oxiden und/oder Salzen der Elemente der 3. und/oder 4. Gruppe des Periodischen Systems, z. B. Zeolithe. Geeignete Vliese weisen eine Porosität zwischen 30 und 95 Vol.% auf; im Fall poröser anorganischer Materialien beträgt das Molverhältnis bezogen auf das APP 25–90%. Weiterhin kann das APP auch in einem protonenleitfähigen Polymer, z. B. Nafion, eingebettet sein, wobei

das Gewichtverhältnis bezogen auf das APP im Material zwischen 25 und 90% liegt.

[0014] Eine hohe protonische Leitfähigkeit eines solchen Festelektrolyten wird nach Aktivierung zwischen 250 und 300°C bzw. in Gegenwart feuchter Gasphase erzielt.

[0015] Die Leitfähigkeit in trockenem und feuchtem Wasserstoff ist mit denen aus [2] und [3] vergleichbar (siehe Fig. 2). Außerdem sind die Festelektrolyte beständig gegenüber Methan, Methanol sowie reformiertem, gereinigtem und ungereinigtem, Wasserstoff. Weiterhin sind sie gasdicht und thermisch stabil ab dem zweiten thermischen Zyklus (siehe Fig. 3).

[0016] Für eine vorteilhafte Anwendung weist der Festelektrolyt eine Dicke zwischen 0,001 und 1 mm auf. Dieser kann entweder selbsttragend sein (Elektrolytdicke: 0,02–1 mm, bevorzugt 0,05–0,8 mm, noch bevorzugter 0,1–0,5 mm, Fig. 4) oder auf einem ausreichend stabilen Substrat, das gleichzeitig als Elektrode dient, aufgebracht sein (Elektrolytdicke: 0,001–0,05 mm, bevorzugt 0,005–0,04 mm, noch bevorzugter 0,01–0,03 mm, Fig. 5).

[0017] Die Elektroden der Elektrolyt-Elektroden-Einheit gemäß der Erfindung bestehen aus Platin, Edelmetallen, Metalloxiden, Platinlegierungen, Silber, Stahl und/oder Cermeten und dienen auch als Reagenzienverteiler. Z. B. besteht die Anode dabei aus einem Cermet des Elektrolytmaterials und Metallen, während die Kathode aus Stahl, Edelmetallen, Metalloxiden oder Edelmetallverbindungen besteht. Je nach verwendetem Elektrolyt ergeben sich Membran-Elektroden-Einheit verschiedener Bauart. Im Fall eines selbsttragenden Elektrolyten weisen die Elektroden eine Dicke von 0,01–0,1 mm auf. Ist dagegen der Elektrolyt auf einem tragenden Elektrodensubstrat aufgebracht, beträgt die Dicke der tragenden Elektrode 0,1–2 mm, während die andere Elektrode 0,01–0,1 mm dick ist. Dabei können die Elektroden durch übliche Verfahren wie Siebdruckverfahren, Sprühverfahren, Gießverfahren, Plasmaverfahren aufgebracht werden.

[0018] Der Betrieb einer entsprechenden Brennstoffzelle erfolgt, indem auf der Anodenseite kontinuierlich flüssige oder gasförmige Alkohole, insbesondere Methanol, zugeführt werden. Alternativ kann auch hauptsächlich Methan oder reformierter, gereinigter bzw. nicht gereinigter, Wasserstoff umgesetzt werden. Auf der Kathodenseiten werden Sauerstoff und/oder Luft kontinuierlich zugeführt. Die Betriebtemperatur einer solchen Brennstoffzelle liegt zwischen 200 und 600°C, bevorzugt zwischen 300 und 500°C. Fig. 6 zeigt in diesem Zusammenhang die Strom-Spannungskennlinie einer bei 297°C betriebenen H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Brennstoffzelle in trockener und feuchter Gasumgebung (4,2 kPa H<sub>2</sub>O).

[0019] Einzelne Membran-Elektroden-Einheiten lassen sich z. B. mit Hilfe von aus Edelstahl bestehenden Interkonnectoren zu Brennstoffzellenstacks verschalten (Fig. 7). Diese Brennstoffzellenstacks eignen sich zur mobilen, portablen und stationären Stromerzeugung.

[0020] Neben dem Einsatz in Brennstoffzellen eignet sich der oben beschriebene protonenleitende Festelektrolyt auch für die Verwendung in Elektrolyseuren, elektrochemischen Wasserstoffkonzentrations- und Dampfkonzentrationsseparatoren.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

#### Herstellung von NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>

[0021] NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> entsteht beim stöchiometrischen Umset-

zen von Ammoniumdihydrogenphosphat (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) mit Harnstoff ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) und nachfolgendem Tempern. Dazu werden die Ausgangsstoffe gemischt, innig miteinander vermahlen und in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel zwei Stunden bei 200°C in Ammoniakatmosphäre zur Reaktion gebracht. Der Schmelzkuchen wird in heißem Wasser gelöst, Verunreinigungen werden abfiltriert und das Rohprodukt wird durch Zugabe von Methanol als weißes Pulver gefällt. Nach Trocknen im Vakuum wird letztgenanntes 24 Stunden im Ammoniakstrom bei 280°C getempert. In einem letzten Arbeitsschritt wird das Ammoniumpolyphosphat fein vermahlen.

### Beispiel 2

#### Herstellung von einem Verbundwerkstoff aus NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>

[0022] NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> werden – bezogen auf das Polyphosphat – im Verhältnis 40 : 1 eingewogen, vermischt und innig miteinander vermahlen. Die Reaktion erfolgt 30 Minuten lang bei 440°C in Ammoniakatmosphäre. Nach anschließendem 24-stündigen Tempern bei 250°C im Ammoniakstrom wird der Verbundwerkstoff fein vermahlen.

[0023] Dieses Material wurde in porösem Siliziumoxid eingebettet. Das so erhaltene APP-K wurde getempert und verwendet für die in Fig. 2, 3 und 6 gezeigten Messungen.

### Beispiel 3

#### Herstellung von einem Verbundwerkstoff aus NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> und Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

[0024] NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> und Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> werden – bezogen auf das Polyphosphat – im Verhältnis 10 : 1 eingewogen, vermischt und innig miteinander vermahlen. Die Reaktion erfolgt 1 Stunde lang bei 440°C in Ammoniakatmosphäre. Nach anschließendem 24-stündigen Tempern bei 250°C im Ammoniakstrom wird der Verbundwerkstoff fein vermahlen.

### Beispiel 4

#### Herstellung eines mit Ammoniumpolyphosphat gefüllten Glasfaservlies

[0025] NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> wird bei 380°C aufgeschmolzen. In dieser Schmelze wird ein handelsübliches Glasfaservlies (80 Vol.-% Porosität) getränkt. Die auf diese Weise erhaltene Kompositmembran wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

### Beispiel 5

#### Herstellung einer recast-Membran aus Polymer und NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>

[0026] Handelsübliche Nafion®-Lösung wird zusammen mit 15 Vol.-% DMSO, einem hochsiedenden Lösungsmittel, und 40 Gew.-% NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub> in eine Petrischale gegossen. Um eine homogene Verteilung aller Komponenten des Gemisches zu sichern, stellt man den Ansatz 15 min in ein Ultraschallbad. Man lässt anschließend 24 h bei Raumtemperatur unter einer halboffenen Glashaube im eigenen Lösungsmitteldampf stehen. Die übrigen leichtsiedenden Komponenten werden durch Erwärmen auf 80°C über 10 h entfernt. Im folgenden Tempersschritt wird die Membran stufenweise zur Maximaltemperatur, die bei mindestens 130°C liegen sollte, erhitzt. Durch Zugabe von Wasser lässt sich die Membran nach einigen Minuten leicht von der Schale abziehen. Um

eine vollständige Protonierung sicherzustellen, wird die Membran in einer möglichst geringen Menge 3M-Schwefelsäure für eine Dauer von 2 h zum Siedepunkt erhitzt. Durch mehrmaliges Erhitzen zum Siedepunkt in einer möglichst geringen Menge entionisierten Wassers für eine Dauer von jeweils 5 h werden die Schwefelsäure und die verbliebenen Lösungsmittelreste weitgehend entfernt. Die Membran wird in entionisiertem Wasser aufbewahrt.

## Patentansprüche

10

1. Brennstoffzelle **dadurch gekennzeichnet**, dass der Elektrolyt aus einem festen Ammoniumpolyphosphat-Komposit (APP-K) besteht. 15
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das APP-K aus Ammoniumpolyphosphat und aus einer Matrix aus der Gruppe: Oxide und/oder Salze der Elementen der 3. und/oder 4. Gruppe des Periodischen Systems, Polymervliese, Glasfaservliese, Polymere besteht. 20
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das APP aus Ammoniumpolyphosphat, oder  
 $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x [\text{SiO}_2]_y$  mit  $y = 1$  und  $4 \leq x \leq 104$ , bevorzugt mit  $18 \leq x \leq 100$ , noch bevorzugter mit  $30 \leq x \leq 80$ , noch bevorzugter mit  $40 \leq x \leq 60$ ; oder  
 $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x [\text{GeO}_2]_y$  mit  $y = 1$  und  $4 \leq x \leq 104$ , bevorzugt mit  $18 \leq x \leq 100$ , noch bevorzugter mit  $30 \leq x \leq 80$ , noch bevorzugter mit  $40 \leq x \leq 60$ , oder  
 $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_x [\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_y$  mit  $Y = 1$  und  $0,3 \leq x \leq 100$ , bevorzugt mit  $3 \leq x \leq 100$ , noch bevorzugter mit  $5 \leq x \leq 80$ , noch bevorzugter mit  $10 \leq x \leq 50$ , besteht. 25 30
4. Brennstoffzelle nach Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine Dicke von 0,02–1 mm, bevorzugt 0,05–0,8 mm, noch bevorzugter 0,1–0,5 mm aufweist. 35
5. Brennstoffzelle nach Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt eine Dicke von 0,001–0,05 mm, bevorzugt 0,005–0,04 mm, noch bevorzugter 0,01–0,03 mm aufweist. 40
6. Brennstoffzelle nach Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff ein flüssiger oder gasförmiger Alkohol ist.
7. Brennstoffzelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol Methanol ist. 45
8. Brennstoffzelle nach Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff gereinigter oder ungereinigter Wasserstoff ist.
9. Brennstoffzelle nach Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennstoff hauptsächlich Methan enthält. 50
10. Brennstoffzelle nach Ansprüche 1–9, dadurch gekennzeichnet, dass die Betriebstemperatur zwischen 200 und 600°C, bevorzugt 300–500°C, liegt.
11. Brennstoffzelle nach Ansprüche 1–10, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden aus Platin, Edelmetallen, Metalloden, Platinlegierungen, Silber, Stahl und/oder Cermets bestehen und auch als Reagenzienverteiler dienen. 55
12. Brennstoffzelle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode aus einem Cermet des Elektrolyten und Metallen sowie die Kathode aus Stahl, Edelmetallen, Metalloxiden, Edelmetallverbindungen bestehen. 60
13. Brennstoffzellenstack dadurch gekennzeichnet, dass er aus Brennstoffzellen nach Ansprüche 1–12 besteht. 65
14. Verwendung des Brennstoffzellenstacks nach An-

spruch 13 für mobile, stationäre oder portable Anwendungen.

---

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

**Fig.1**

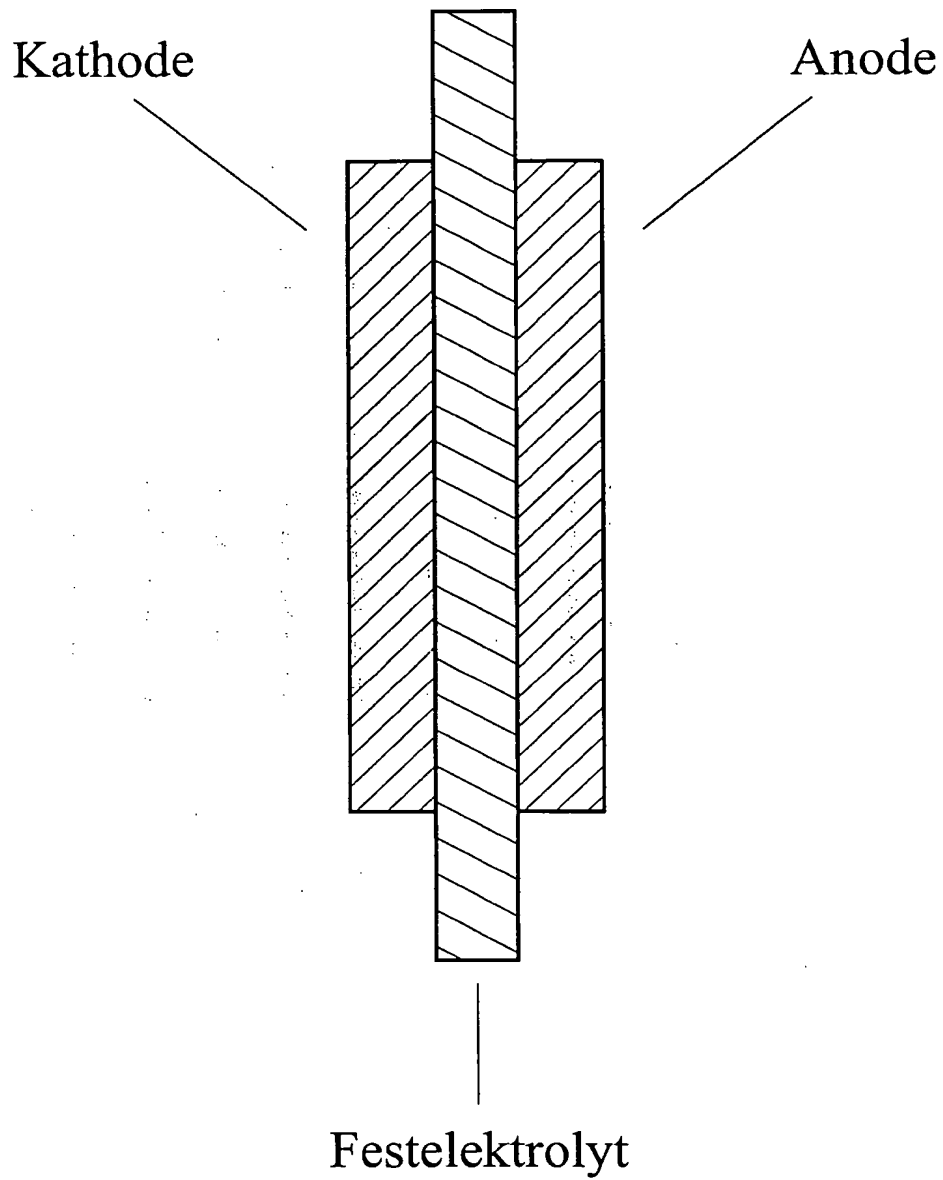
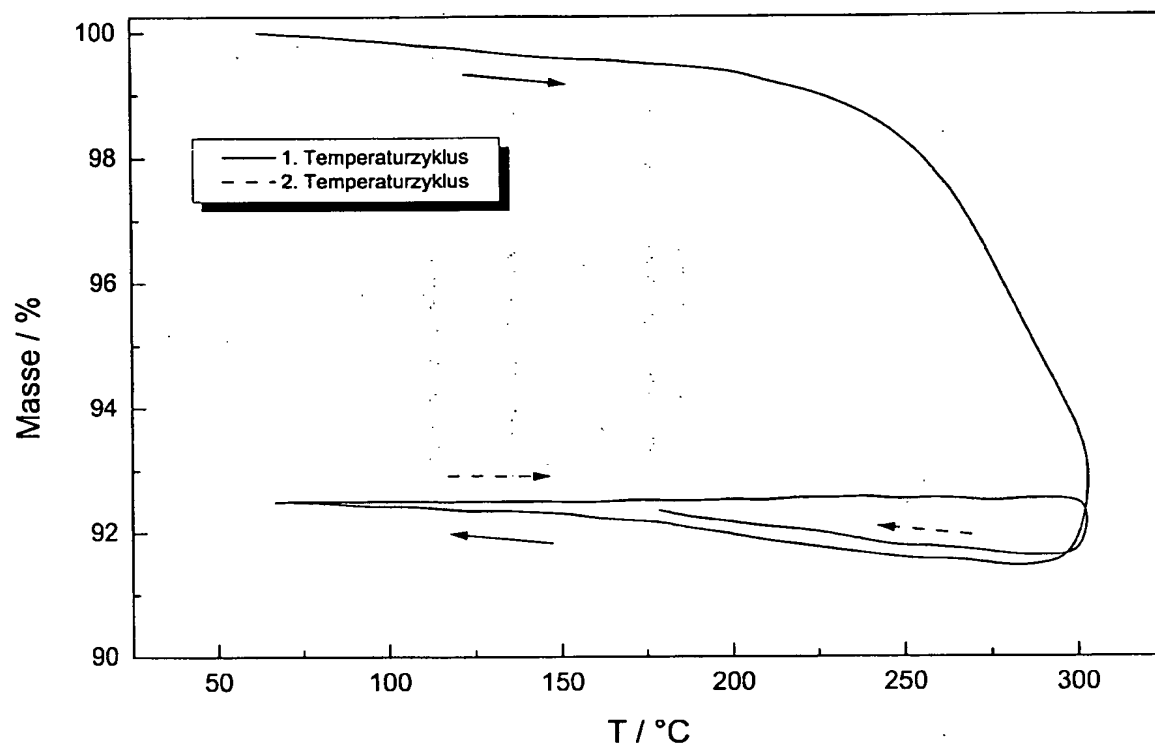


Fig.2

T / °C	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$ in H <sub>2</sub>	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$ in H <sub>2</sub> / 4.2 kPa H <sub>2</sub> O
47	$6,87 \times 10^{-8}$	
94	$1,34 \times 10^{-5}$	$6,24 \times 10^{-2}$
142	$2,58 \times 10^{-4}$	$7,00 \times 10^{-2}$
213	$2,67 \times 10^{-3}$	$9,14 \times 10^{-2}$
260	$6,99 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-1}$
308	$1,68 \times 10^{-2}$	$8,66 \times 10^{-2}$

Fig.3





**Fig.4**



**Fig.5**

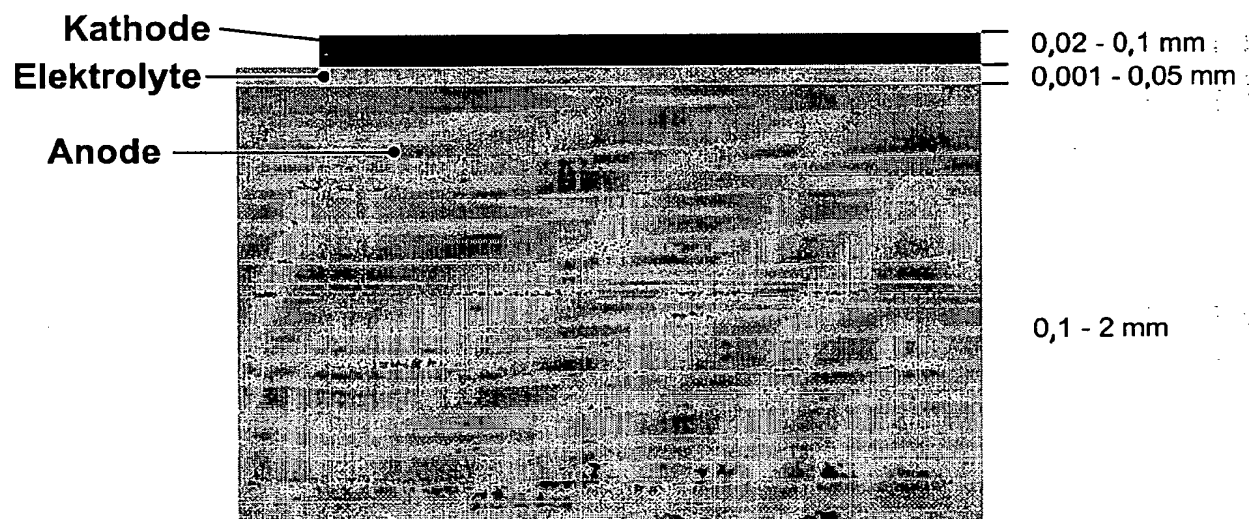
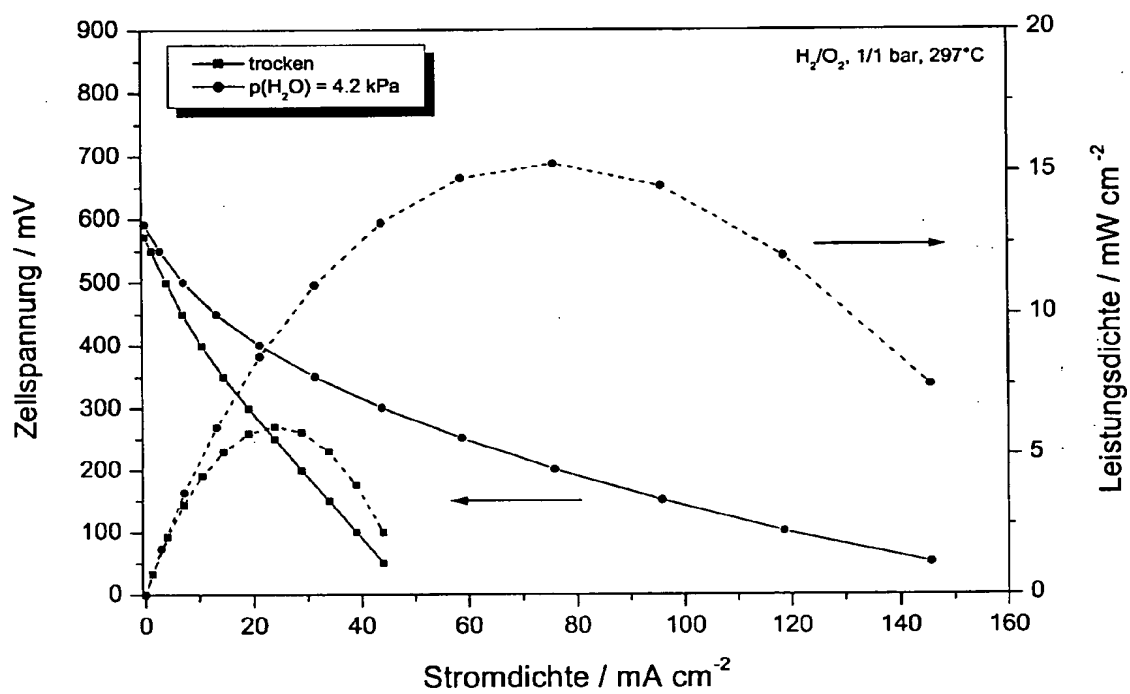


Fig.6



**Fig.7**

